

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

007328292

WPI Acc No: 1987-325299/198746

XRAM Acc No: C87-138916

Low viscosity colouring and discharge printing ink - for ink jet  
recording system, contains reducing agent and redn.-proof colourant

Patent Assignee: CANON KK (CANO )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 62232473	A	19871012	JP 8675459	A	19860403	198746 B
JP 94053998	B2	19940720	JP 8675459	A	19860403	199427

Priority Applications (No Type Date): JP 8675459 A 19860403

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 62232473	A	6		
JP 94053998	B2	5	D06P-005/00	Based on patent JP 62232473

Abstract (Basic): JP 62232473 A

The ink comprises reducing agent and reduction-proof colouring material together. The ink has less than 30 cps. viscosity at 25 deg. C and 30-60 dyne/cm surface tension.

USE/ADVANTAGE - The ink is a one-component type. The use of this ink does not require highly viscous discharge printing paste or colouring binder. It does not require prepn. of a printing mask, and thus reduces cost.

In an example, an ink comprised 16 wt. pts. sodium sulfoxylate formaldehyde complex cpds., 3 wt. pts. reduction-proof direct dye, 5 wt. pts. glycerol, 15 wt. pts. triethylene glycol, 10 wt. pts. tetraethylene glycol dimethyl ether, 2 wt. pts. urea and 52 wt. pts. water and has 48 dyne/cm surface tension and 6.2 cps. viscosity (25 deg. C). This ink gave uniform colouring and discharge printing ability and sharp images.

0/0

Title Terms: LOW; VISCOSITY; COLOUR; DISCHARGE; PRINT; INK; INK; JET;  
RECORD; SYSTEM; CONTAIN; REDUCE; AGENT; REDUCE; PROOF; COLOUR

Derwent Class: A97; G02; P75

International Patent Class (Additional): B41M-005/00; C09D-011/00;

D06P-005/13

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A12-W07D; G02-A04A

Plasdoc Codes (KS): 0231 2812

Polymer Fragment Codes (PF):

\*001\* 014 04- 656 659

Derwent Registry Numbers: 0113-U; 0123-U; 0947-U

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-232473

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)10月12日

C 09 D 11/00

1 0 1

8721-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

D 06 P 5/13

P S Z

7537-4H

⑮ 発明の名称 インクジェット着色拔染インク

⑯ 特 願 昭61-75459

⑰ 出 願 昭61(1986)4月3日

⑱ 発 明 者 小 池 祥 司 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
⑲ 発 明 者 富 田 康 子 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
⑳ 出 願 人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
㉑ 代 理 人 弁理士 吉田 勝 廣

## 明 細 書

### 1. 発明の名称

インクジェット着色拔染インク

### 2. 特許請求の範囲

(1) 還元剤および難還元性色材を併用することを特徴とするインクジェット着色拔染インク。

(2) 25℃における粘度が30cps以下であり且つ表面張力が30～60dyne/cmである特許請求の範囲第(1)項に記載のインクジェット着色拔染インク。

### 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、インクジェット記録方式による着色拔染(以下着抜という)方法に有用な着抜インクに関する。

(従来の技術)

従来、布帛類に還元脱色性染料により地染めを行い、次いで還元剤および難還元性色材からなる着抜剤を印刷して色抜きと同時に地色とは異なる

染色を行う、いわゆる着抜方法は広く行われている。

(発明が解決しようとしている問題点)

しかしながら、従来の一般的な着抜方法は、着抜用のプリント版を作成する必要があり、これらの版、例えば、着抜用版膜やスクリーン版の作成が高価であり、かなりの量を生産しない限り、コストが合わない。また、一般にプリント布の模様の流行期間が短いため、その複製製版するのは更にコストアップとなり、それらの流行に迅速に対応できず、大量の在庫をかかえることがあるという重大な問題がある。

また、従来の着抜方法で使用する着抜剤は、各種の着抜機に適合させるために非常に高粘度の糊状とする必要があるため、種々の水溶性バインダーや各種充剤等を併用する必要があり、そのため着抜部の端部がシャープに着抜されず、着抜模様に精確さが欠けるという問題や、再現性のある着抜が難しいという欠点があった。更に着抜後これらの副成分を除去するために多くの煩雑な後

処理を必要とするという問題があった。

このような問題を解決する方法として、インクジェット方式による着抜方法が提案されている(特開昭61-6365号公報参照)。該方法は、還元剤を含有するインクと非還元分解性の染料を含むインクとを別々に着色布帛に且つ同一箇所に付与して着抜を行うものである。この方法によれば上述の問題はある程度解決されるものの、布帛は水分によって伸縮性があること、インクジェット方式によるインクドットは微少であること等の点から、還元性インクと染料インクとを正確に布帛の同一箇所に付与することが困難であり、従って着抜模様に変点や色むらが生じ易いという欠点がある。

従って、本発明の目的は、上述の如き従来の一般的な着抜方法における経済的な問題と精確なプリントが得られないという問題を同時に解決し得るインクジェット方式による着抜方法に有用な着抜インクを提供することである。

このような本発明の目的および他の目的は以下

## 3

・ホルムアルデヒドセコングリー塩、亜鉛スルホキシレート・ホルムアルデヒド・プライマリー塩、亜鉛スルホキシレート・アセトアルデヒド、セチルトリメチルアンモニウムブロミド、オクタデシルピリジニウムブロミド、ビニルピロリドンの重合体、第一塩化スズ、酢酸スズ等を主成分とするものである。これらの化合物は当業者によって市場から容易に入手でき、且つ使用し得るものである。

また、難還元性色材としては、従来の着抜技術において良く知られている難還元性の塩基性染料、直接染料、酸性染料、反応性染料、反応分散型染料、分散染料、遷移染料、可溶性遷移染料、硫化染料、媒染染料、酸化染料、各種顔料等から地染め織布等の種類に応じて選択して使用すればよい。

本発明のインクジェット方式用着抜インクは、上記の如き還元剤および難還元性色材を媒体中に前者が約0.1~30重量%の濃度に溶解または分散し、後者が約0.1~20重量%の濃度に溶

の本発明によって達成される。

## (発明の開示)

すなわち、本発明は、還元剤および難還元性色材を併有することを特徴とするインクジェット着抜インクである。

本発明を更に詳細に説明すると、本発明の着抜インクは、従来の着抜方法における各種の印捺方法および従来の二液タイプのインクジェット着抜方法に代えて、一液タイプのインクジェット記録方法を採用するに際し、従来の着抜剤や二液タイプのインクに代えて使用できるものである。

本発明の着抜インクにおいて使用できる還元剤としては、布帛類に染着している染料を還元して脱色できる還元剤であればいずれも使用することができ、例えば好ましいものとして、ナトリウムハイドロサルファイト( $\text{NaHS}_2\text{O}_5$ )、無水 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$ と $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$ の混合ナトリウム塩、ナトリウムスルホキシレート・ホルムアルデヒド複合物、亜硫酸水素ナトリウム・ホルムアルデヒド複合物、カルシウムハイドロサルファイト、亜鉛スルホキシレート

## 4

解あるいは分散させることによって調製される。

インク用の媒体としては、水単独、好ましくは水と有機溶剤との混合液を使用する。

使用する有機溶剤としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の炭素数1~4のアルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトンまたはケトアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレン基が2~6個の炭素原子を含むアルキレングリコール類；グリセリ

ン；エチレングリコールモノメチル（またはエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（またはエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチル（またはエチル）エーテル等の多価アルコールの低級モノアルキルエーテル類；トリエチレングリコールジメチル（またはエチル）エーテル、テトラエチレングリコールジメチル（またはエチル）エーテル等の多価アルコールの低級ジアルキルエーテル類；N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられる。

上記の如き媒体は単独でも混合物としても使用できるが、最も好ましい媒体組成は、水と1種以上の水溶性有機溶剤からなり、該水溶性溶剤が少なくとも1種の水溶性高沸点有機溶剤、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコールを含有するものである。

本発明の着抜インクの必須成分は上記の通りであるが、その他従来公知の各種の分散剤、界面活

性剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、蛍光増白剤等を必要に応じて添加することができる。

例えば、ポリビニルアルコール、セルロース類、水溶性樹脂等の粘度調整剤；カチオン、アニオンあるいはノニオン系の各種界面活性剤、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン類等の表面張力調整剤；緩衝液によるpH調整剤、防カビ剤等を挙げることができる。

また、インクを帯電するタイプのインクジェット記録方法に使用される着抜インクを調合する為には、塩化リチウム、塩化アンモニウム、塩化ナトリウムの無機塩類等の比抵抗調整剤が添加される。尚、熱エネルギーの作用によって着抜インクを吐出させるタイプのインクジェット方式に適用する場合には、熱的な物性値（例えば、比熱、熱膨張係数、熱伝導率等）が調整されることもある。

以上の如き本発明の着抜インクは、従来の二液タイプのインクとは異なり、一液タイプであり、この一液タイプの場合には、還元剤と染料とを併

7

有するため、インクの安定性が重要であり、このような安定性を向上させるためには、使用する染料に従ってインクのpH、粘度、表面張力、濃度等の各種物性を適切にコントロールすることが好ましい。これらの各種物性のコントロールは使用する還元剤、染料その他のインク成分等によって一様ではないが、それぞれ使用する成分の種類等に応じて、その都度実験的に安定性を高めるファクターを求めて決定すればよい。このような各種物性のうちでは、特にその粘度を30cps以下、そして表面張力を約30～60dyne/cmの範囲（いずれも25℃）に調節することによって、最も優れたインクの安定性を得ることができる。

本発明の一液タイプの着抜用インクは、基本的には上記の如き成分および性状からなり、後述の如きインクジェット記録方式により、還元脱色性染料によって地染めした布帛類にパターン状に付与し、布帛類に染着している染料を脱色するとともに染色して着抜するのに有用なものである。

本発明の着抜インクは、後述の如きインク

8

ジェット記録方法により上記の如き着抜インクを地染めした布帛類（染料は染着前の単に付着した状態でもよい。以下同じ）に一液的にパターン状に付与し、着抜するのに適しており、このような本発明の着抜インクが適用される地染め布帛類とは、還元剤により還元脱色される染料によって予め全体的にあるいは部分的に染色された布帛類であり、このような還元脱色性染料としては、従来の着抜技術において良く知られている還元脱色の容易な塩基性染料、直接染料、反応性染料、酸性染料、遷移染料、反応分散型染料、分散染料、可溶性遷移染料、硫化染料、媒染染料、各種顔料等から地染め織布等の種類に応じて選択して使用すればよい。

以上の如き染料によって地染めされる布帛類は、木綿、羊毛、絹、麻等の天然繊維、レーヨン、キュプラ等の再生繊維、アクリル、ナイロン、ポリエステル、ビニロン、ポリプロピレン、アセテートレーヨン等の合成繊維からなる織布あるいは不織布あるいは上記の如き繊維からなる混

紡の織布あるいは不織布である。

本発明の一種タイプの着抜インクを上記の如き地染めした布帛類にパターン状に付与するインクジェット記録方式とは、インクをノズルより効果的に離脱させて、射程体である布帛にインクを付与し得る方式であれば、いかなる方式でもよく、それらの方式の代表的なものは、例えば、アイイーイー トランス アクションズ オン イングストリイ アプリケーションズ (IEEE Transactions on Industry Applications) Vol. IA - 13, No. 1 (1977年2月3月号)、日経エレクトロニクスの1978年4月18日号、1973年1月28日号および1974年5月6日号に記載されている。これらに記載の方式は、本発明の着抜インクの付与に好適なものであり、その幾つかを説明すると、先ず静電吸引方式があり、この方式では、ノズルとノズルの数mm前方に置いた加速電極との間に強電界を与えて、ノズルよりインクを粒子化して次々に引出し、引出したインクが偏向電極間を飛翔する間に情報信号を偏向電極に与えて記録

11

方式の如くポンプの様な機械的手段でなく、ピエゾ素子を利用する。ピエゾ素子に電気信号を与えて機械的変位を生じさせることにより、インクに圧力を加え、ノズルより噴射させる方式である。

また、特開昭54-51837号公報に記載されている方法で、熱エネルギーの作用を受けたインクが急激な体積変化を生じ、この状態変化による作用力によって、インクをノズルから吐出させるインクジェット方式も有効に使用することができる。

以上の如きインクジェット方式により、本発明の着抜インクを地染めした織布等にパターン状に付与し、次いで必要に応じて乾燥し、例えば100℃程度の温度で10～30分間程度スチーム処理することによって、パターン状に付与されたインク中の還元剤が地染めの織布等に染着している染料を還元脱色あるいは分解脱色し、同時にインク中に含まれている難還元性色材が抜染部に染着し、別の色相の模様が形成される。引き続く

13

する方式と、インク粒子を偏向することなく、情報信号に対応してインク粒子を噴射する方式とがあり、いずれも本発明の着抜インクの付与に有効である。

第二の方式としては、小型ポンプでインクに高圧を加え、ノズルを水晶振動子等で機械的に振動させることにより、強制的に微小インク粒子を噴射する方式であり、噴射されたインク粒子は噴射と同時に、情報信号に応じて帯電させる。帯電したインク粒子は偏向電極板間を通過する際、帯電量に応じて偏向される。この方式を利用した別の方式としてマイクロドットインクジェット方式と称される方式もあり、この方式では、インク圧力、防滴条件をある範囲の適正値に保ち、ノズル先端より大小二種類のインク液滴を発生し、この中小径液滴のみを記録により利用するものである。この方式の特徴は、従来並みの太いノズル口径でも微小液滴群を得ることができる。

第三の方式としてはピエゾ素子方式があり、この方式では、インクに加える圧力手段として、他

12

て水洗、湯洗、ソーピング等の通常の後処理を続けることによって、分解あるいは還元された染料あるいは分解物等が除去され、着抜が完了する。

以上の如き本発明の着抜インクは、インクジェット方式による着抜方法に適しており、且つこのようなインクをインクジェット方式によって地染めした布帛類に一体的に適用して着抜に使用することによって、従来の着抜方法の如く高価なプリント版等の作成が不要であり、インクジェット記録装置に連結したコンピューターによって容易且つ任意に各種の画像が作成でき、直ちにその画像を着抜に使用できるので、プリント布の模様の短い流行期間にいつでも追従でき、必ずしも大量生産しなくてもコストが合うことになり、少量多種生産が可能となった。

また、従来技術の如く、高粘度の着抜糊や二液タイプのインクを使用することは不要であるので、これら高粘度の着抜糊や二液タイプのインクに基づく種々の問題点、特に形成される模様の色むらや不要の斑点等が生じるという問題点も生じ

14

ることがない。

次に実施例および使用例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。なお、文中、部または％とあるのは特に断りのない限り重量基準である。

#### 実施例 1

ナトリウムスルホキシレート・ホルム	
アルデヒド複合物 (商品名 レドール	
C、住友化学工業製)	16部
難還元性直接染料 (商品名 Kayaron	
Supra Blue FFRL、日本化薬製)	3部
グリセリン	5部
トリエチレングリコール	15部
テトラエチレングリコールジメチル	
エーテル	10部
尿素	2部
水	52部

上記全成分を3時間攪拌後、フロロポアフィルターFP-100 (商品名) (住友電工製) にて濾過して本発明の着抜インク (A) を得た。

#### 実施例 2

実施例 1 における全成分にノニオン型界面活性剤 (商品名 サーフイノール 104、日信化学製) 0.5 重量部を加えた以外は、実施例 1 と同様な処理を行い本発明の着抜インク (D) を得た。

#### 比較例

実施例 1 における難還元性直接染料 (商品名 Kayaron Supra Blue FFRL、日本化薬製) の代わりに易還元性直接染料 (商品名 Kayaron Supra Blue 4G、日本化薬製) を用いた以外は実施例 1 と同様な処理を行い、本発明の比較インク (E) を得た。

#### 使用例

実施例 1～4 の各着抜インク (A～D)、および比較インク (E) を、(1) 特開昭 54-51837 号公報に記載されている方法による熱エネルギーを利用したインクジェットプリンター (A) (ノズルの大きさ  $40 \times 50 \mu\text{m}$ ) および (2) ピエゾ素子を利用したインクジェットプリンター (B) PJ-1080A (キャノン製、ノ

ナトリウムハイドロサルファイト

(商品名 ハイドロサルファイト

R コック、チバガイギー製)	10部
難還元性反応染料 (商品名 Kayacion	
Blue P-3R、日本化薬製)	3部
グリセリン	5部
ジエチレングリコール	20部
酸化チタン	5部
水	60部

上記全成分をアルミナ製ボールミルにて約 10 時間分散化を行った後、フロロポアフィルター FP-1000 (商品名) (住友電工製) にて粒径  $10 \mu\text{m}$  以上の粗大粒子を除去して、本発明の着抜インク (B) を得た。

#### 実施例 3

実施例 1 におけるテトラエチレングリコールジメチルエーテルの代わりにエチレングリコールを用いた以外は実施例 1 と同様な処理を行い、本発明の着抜インク (C) を得た。

#### 実施例 4

ズルの大きさ  $65 \mu\text{m}$  φ) に搭載して 10 本のノズルで、易還元性反応染料 (商品名 Sumifix Supra Brill. Red GF 住友化学工業製) によって地染めした綿 100% サテン布地へ各ノズルとも 100 ドットの直線状の印捺を行った。

その後  $100^\circ\text{C}$  にて 15 分のスチーム処理 (難還元性反応染料を用いた着抜の場合はアルカリ雰囲気下) を行い中性洗剤にて十分に水洗を繰返した。各プリンターの吐出状況を後記第 2 表に示す。また PJ-1080A にて印捺した着抜の結果を後記第 3 表に示す。表に示す通り実施例 1～4 のインク (A～D) はいずれも好適に着抜できたが、とりわけインク (A、B) を用いた場合、10 本の直線状着抜部分はエッジが極めてシャープであり、且つ目視では殆ど判別できない程度の同一性を示した。従来版を用いた着抜方法に比べて精確さ、再現性の点で明らかに優れていた。

#### 第 1 表

	実施例				比較例
(インク)	A	B	C	D	E
表面張力	48	58	82	28	48
粘度	6.2	3.8	7.3	8.2	8.2

表面張力 (dyne/cm) は、KYOWA CBVP SURFACTANT IONETER A-1 (東亜電機工業製) にて 25℃ で測定し、粘度 (cps) は、VISCONIC ELD (東京計器製) にて 25℃ で測定した。

第 2 表

	実施例				比較例
(インク)	A	B	C	D	E
プリンター A	○	○	△~○	△~○	△~○
プリンター B	○	○	△~○	△~○	△~○

各評価基準を以下に示す。

○…印捺した 1,000 ドットは印字乱れが全くな

19

△…着抜ドットの一部にやや真円形でないものが生じ、エッジもやや不鮮明である。

特許出願人 キヤノン株式会社  
代理人 弁理士 吉田 勝 広

く直線状に印捺できる。

△…吐出がやや不安定であり、印字の乱れによって完全には直線状に印捺できない。

第 3 表

	実施例				比較例
(インク)	A	B	C	D	E
着抜の程度	○	○	○	○	×
シャープ度	○	○	△~○	△~○	○

着抜の程度の各評価基準を以下に示す。

○…均一に着抜できる。

△…均一に着抜できるがやや不十分または着抜のむらが幾分ある。

×…着抜できない。

シャープ度 (ドットのエッジシャープ度) の評価基準を以下に示す。

○…着抜ドットがほぼ真円形でエッジが鮮明である。

20